

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/40742 A1(51) 国際特許分類:  
H01L 21/205, 21/31, 21/302

C23C 16/54,

Takuya) [JP/JP]. 湯浅基和 (YUASA, Motokazu) [JP/JP];  
〒618-8589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工  
業株式会社内 Osaka (JP). 本間孝治 (HONMA, Koji)  
[JP/JP]; 〒207-0021 東京都東大和市立野2-703 株式会  
社ケミトロニクス内 Tokyo (JP). 高妻 誠 (KOZUMA,  
Makoto) [JP/JP]; 〒192-0906 東京都八王子市北野町  
593-8 積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09941

(22) 国際出願日: 2001年11月14日 (14.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2000-346859

2000年11月14日 (14.11.2000) JP

特願 2000-346861

2000年11月14日 (14.11.2000) JP

(74) 代理人: 弁理士 河備健二 (KAWABI, Kenji); 〒170-  
0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本  
ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化  
学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4  
番4号 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

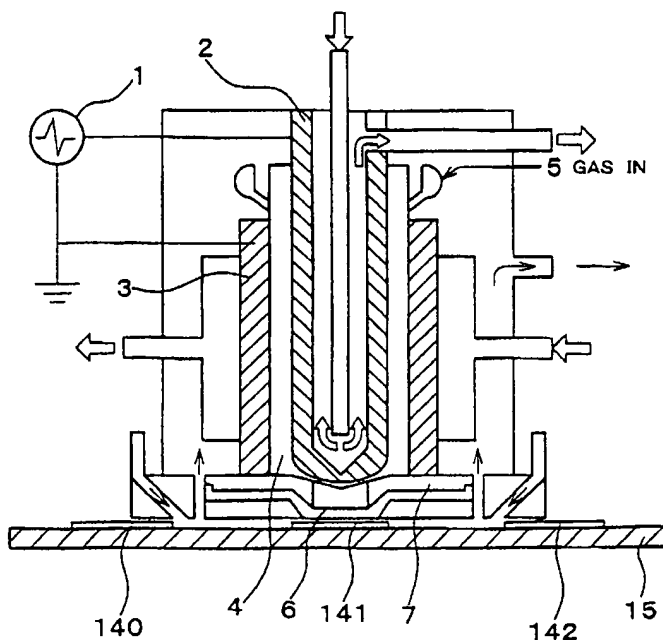
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 屋良卓也 (YARA,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR ATMOSPHERIC PLASMA PROCESSING

(54) 発明の名称: 常圧プラズマ処理方法及びその装置



(57) Abstract: A method and a device for atmospheric plasma processing; the method capable of processing a processed body, comprising the steps of, under a pressure near the atmospheric pressure, installing a fixed dielectric on the opposed surface of at least one of a pair of electrodes opposed to each other, leading processing gas between the pair of opposed electrodes, and applying a field between the electrodes to provide plasma, and allowing the plasma to come into contact with the processed body, characterized in that the processed gas is exhausted from near a processed part for allowing the plasma to come into contact with the processed body, and the area near the processed part is held in a specified gas atmosphere by a gas atmosphere conditioning mechanism.



---

(57) 要約:

大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍から処理済みガスを排気し、該処理部近傍がガス雰囲気調整機構により特定のガス雰囲気中に保たれることを特徴とする常圧プラズマ処理方法及びその装置を提供した。

## 明 細 書

## 常圧プラズマ処理方法及びその装置

## 技術分野

本発明は、大気圧近傍の圧力下における常圧プラズマ処理方法において、処理部近傍から処理済みガスを排気するとともに、処理部近傍を特定のガス雰囲気に係るガス雰囲気調整機構を備えた常圧プラズマ処理方法及びその装置に関する。

## 背景技術

従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成等を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理は、真空チャンバー、真空排気装置等が必要であり、処理手順も複雑となる上に表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いられていなかった。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されてきている。

これまでの常圧プラズマ処理法としては、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平 2-48626 号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平 4-74525 号公報に開示されている。しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生さ

せるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

また、半導体素子等の製造における膜形成においては、従来の常圧プラズマ法では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利である。さらに、高温での薄膜形成、ドライエッチング等の処理においては、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍のガス雰囲気によっては、被処理体の酸化、生成した膜の酸化、エッチング部の酸化等が生じる場合があり、良質の半導体素子が得られないという問題があった。これらの問題を解決するために、密閉容器内で一旦真空引きして処理を行うと、低圧下の処理と同じく高速処理や大面積基板等に対応できないのが現状であった。

本発明は、上記問題に鑑み、高速処理及び大面積処理に対応可能な常圧プラズマ処理方法及びその装置を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、処理前後の大気圧条件下で安定した放電状態を実現できる常圧プラズマ法とガス雰囲気調整機構を組み合わせることにより、高速処理、大面積処理が可能であり、基板上に生成した薄膜やエッチング処理等による基板の切断面の変質を抑えられることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍から処理済みガスを排気し、該処理部近傍がガス雰囲気調整機構により特定のガス雰囲気に保たれることを特徴とする常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 2 の発明によれば、処理部近傍からの処理済みガスの排気が、プラズマガス吹き出し流路とガス排気口の流路と近隣へのガス流を実質的にシールする空間とで構成されるガス流路制御機構によることを特徴とする第 1 の発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 3 の発明によれば、処理部近傍からの処理済みガスの排気が、被処理体の支持台裏側から吸引する排気装置によることを特徴とする第 1 の発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 4 の発明によれば、ガス雰囲気調整機構が、ガスカーテン機構によりプラズマと被処理体とが接触する処理部近傍が特定のガス雰囲気に保たれる機構であることを特徴とする第 1 ～ 3 のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 5 の発明によれば、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍の周囲にガス排気口を有し、その周囲にガスカーテン機構を配することにより、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍が特

定のガス雰囲気中に保たれることを特徴とする第 1 ～ 4 のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 6 の発明によれば、被処理体の幅方向に長尺なノズルを有するリモートソースによるプラズマ処理において、プラズマと被処理体とが接触する処理部の幅方向にガス排気口を設け、長さ方向にサイドシール機構を有することを特徴とする第 1 の発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 7 の発明によれば、特定のガスの流通する容器内で処理を行うことによりプラズマと被処理体とが接触する処理部近傍が特定のガス雰囲気中に保たれることを特徴とする第 1 の発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 8 の発明によれば、放電プラズマ発生部と被処理体とを収納するチャンバー 1 と、チャンバー 1 を収納するチャンバー 2 の少なくとも 2 室を有し、該チャンバー 2 内の気圧をチャンバー 1 内の気圧より低圧で、かつ外気圧より低圧にすることにより、チャンバー 1 からガスが流出し、かつチャンバー 2 内部へ外気が流入するようになされていることを特徴とする第 1 の発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 9 の発明によれば、特定のガス雰囲気が、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、乾燥空気からなる群から選ばれるいずれか一種以上のガスの雰囲気であることを特徴とする第 1 ～ 8 のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 10 の発明によれば、電極間に印加する電界が、パ

ルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が  $10\ \mu\text{s}$  以下、電界強度が  $10\sim 1000\ \text{kV/cm}$  のパルス状の電界であることを特徴とする第 1～8 のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法が提供される。

また、本発明の第 11 の発明によれば、常圧プラズマ処理装置において、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一对の対向電極と、当該一对の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる機構、処理済みガスを排気する機構、及び該プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気を保つ機構を備えてなることを特徴とする常圧プラズマ処理装置が提供される。

また、本発明の第 12 の発明によれば、処理部近傍からの処理済みガス排気機構が、プラズマガス吹き出し流路とガス排気口の流路と近隣へのガス流を実質的にシールする空間とで構成されるガス流路制御機構であることを特徴とする第 11 の発明に記載の常圧プラズマ処理装置が提供される。

また、本発明の第 13 の発明によれば、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気を保つ機構が、ガスカーテン機構であることを特徴とする第 11 の発明に記載の常圧プラズマ処理装置が提供される。

また、本発明の第 14 の発明によれば、プラズマと被処理体とが接触する処理部の周囲にガス排気機構を有し、その周囲にガスカーテン機構を配置することにより、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気を保つことを特徴とする第 11～13 のいずれかの発

明に記載の常圧プラズマ処理装置が提供される。

また、本発明の第 15 の発明によれば、特定のガスの流通する容器内で処理を行うことによりプラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気を保つことを特徴とする第 11 の発明に記載の常圧プラズマ処理装置が提供される。

また、本発明の第 16 の発明によれば、放電プラズマ発生部と被処理体とを収納するチャンバー 1 と、チャンバー 1 を収納するチャンバー 2 の少なくとも 2 室を設け、該チャンバー 2 内の気圧をチャンバー 1 内の気圧より低圧とし、かつ外気圧より低圧とすることにより、チャンバー 1 からガスの流出がなされ、かつチャンバー 2 内部へ外気が流入するようになされたことを特徴とする第 11 の発明に記載の常圧プラズマ処理装置が提供される。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明で用いるパルス電界の電圧波形図の例である。

第 2 図は、常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 3 図は、常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 4 図は、常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 5 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 6 図は、図 5 の装置の原理を説明する図である。

第 7 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 8 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 9 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。



第 10 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 11 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 12 図は、本発明で用いる特定のガスシャワー機能装置の一例の底面図である。

第 13 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 14 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 15 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

第 16 図は、本発明の常圧プラズマ処理装置の例を示す図である。

#### 符号の説明

- |                |                |
|----------------|----------------|
| 1 電源（高電圧パルス電源） | 2、3 電極         |
| 4 放電空間         | 5 処理ガス導入口      |
| 6 ガス吹き出し口      | 7 ノズル          |
| 8 固体誘電体        | 10 ガス排気口       |
| 11 特定のガス導入口    | 12 ガス排気口       |
| 14 被処理体        | 15 支持台         |
| 16 サイドシール      | 17 ロボット        |
| 20 チャンバー       | 21、31 圧力計      |
| 30 容器（チャンバー）   | 32 整流板         |
| 35 開口          | 111 細孔         |
| 121 気圧調整バルブ    | 141～142 微小被処理体 |
| 161 絞り片        | 162 膨張室        |
| 311 搬出入室       | 312 カセット       |
| 313 シャッター      |                |

発明を実施するための最良の形態

本発明の常圧プラズマ処理方法及び装置は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入し、当該電極間に電界を印加することにより、得られる該処理ガスのグロー放電プラズマを被処理体に接触させる常圧プラズマ処理方法において、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍から処理済みガスを排気し、さらに処理部近傍を特定のガス雰囲気にするることにより、被処理体及び処理部を酸化雰囲気やその他の汚染雰囲気から保護すると同時に処理ガスの外部への流出と外部雰囲気の処理部への流入を防ぎ、得られる被処理体または被処理体上に形成される薄膜等を保護すると同時に周囲環境の汚染を無くす常圧プラズマ処理方法及び装置である。以下、本発明を詳細に説明する。

上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4$  Pa の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる  $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4$  Pa の範囲が好ましい。

本発明の常圧プラズマ処理方法及びその装置によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

本発明で用いる処理ガスとしては、電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

薄膜の原料としての原料ガスとして、例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等のシラン含有ガスからア

モルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、また上記シラン含有ガスと無水アンモニア、窒素ガス等の窒素含有ガスから、 $\text{SiN}$ 膜が形成される。

また、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、テトラエトキシシラン等のシラン含有ガスと酸素ガスから $\text{SiO}_2$ 等の酸化膜が得られる。

また、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{MoCl}_6$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{Cu}(\text{HFAcAc})_2$ 、 $\text{TiCl}_6$ 等又は $\text{SiH}_4$ 等のシランガスの混合ガスから、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Cu}$ 等の金属薄膜、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 等の金属シリサイド薄膜を形成することができる。

また、 $\text{In}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等より $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}$ 、 $\text{ZnO} + \text{Al}$ 等の透明導電膜が形成される。

また、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BCl}_3$ と $\text{NH}_3$ ガス等から $\text{BN}$ 膜、 $\text{SiF}_4$ ガスと酸素ガス等から $\text{SiOF}$ 膜、 $\text{HSi}(\text{OR})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 等からポリマー膜等が形成される。

また、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Y}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Hf}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等から $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 等の酸化膜等が形成される。

さらに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{CFCF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 等のフッ素含有化合物ガス、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等の酸素含有化合物ガス、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 等の窒素含有化合物ガス、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 等のイオウ含有化合物ガス、アクリル酸、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等の重合性親水モノマーガス等をそれぞれ

れの目的に応じて用いることができる。

また、ハロゲン系ガスを用いてエッチング処理、ダイシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてレジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

本発明では、上記原料ガスをそのまま処理ガスとして用いてもよいが、経済性及び安全性等の観点から、原料ガスを希釈ガスによって希釈し、これを処理ガスとして用いることもできる。希釈ガスとしては、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の、好ましくはパルス状の電界を電極間に印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素ガス中において安定した処理が可能である。

上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20 mm以上が好ましい。

固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40 mm以上である。

さらに、プラズマを発生させる電極は、一對のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一對の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1～50 mmであることが好ましい。0.1 mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがある。50 mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすいためである。

上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01～4 mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複層化したもの等が挙げられる。

特に、固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同じ）であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10～1000  $\mu\text{m}$ であるものを用いることが好ましい。

上記電極間には、高周波、パルス波、マイクロ波等の電界が印加され、プラズマを発生させるが、パルス電界を印加することが好ましい。

大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行しやすいことが知られているが、パルス状の電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイ

クルが安定的に実現されていると考えられる。

パルス電界としては、図1に示す(a)、(b)のインパルス型波形、(c)のパルス型波形、(d)の変調型波形が挙げられる。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

上記パルス電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間は、 $10\ \mu\text{s}$ 以下が好ましい。 $10\ \mu\text{s}$ を超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、 $40\ \text{ns}$ 未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは $50\ \text{ns} \sim 5\ \mu\text{s}$ である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の $10\ \mu\text{s}$ 以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できるものが好ましい。

上記パルス電界の電界強度は、 $10 \sim 1000\ \text{kV/cm}$ となるようにするのが好ましい。電界強度が $10\ \text{kV/cm}$ 未満であると処理に時

間がかかりすぎ、 $1000\text{ kV/cm}$ を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

上記パルス電界の周波数は、 $0.5\text{ kHz}$ 以上であることが好ましい。 $0.5\text{ kHz}$ 未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている $13.56\text{ MHz}$ 、試験的に使用されている $500\text{ MHz}$ といった高周波帯でも構わない。負荷との整合の取り易さや取り扱い性を考慮すると、 $500\text{ kHz}$ 以下が好ましい。このようなパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、 $200\text{ }\mu\text{s}$ 以下であることが好ましい。 $200\text{ }\mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、 $3\sim 200\text{ }\mu\text{s}$ である。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

本発明の被処理体としては、半導体素子、金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック等が挙げられる。被処理体の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の処理方法によれば、様々な形状を有する被処理体の処理に容易に対応することが出来る。



プラズマを被処理体に接触させる手段としては、例えば、（１）図２に示すように対向する電極間２及び３の間で発生するプラズマの放電空間内に被処理体１４を配置して、被処理体１４にプラズマを接触させる方法、及び（２）図３に示すように対向する電極間２及び３で発生させたプラズマを放電空間の外に配置された被処理体１４に向かって導くようにして接触させる方法（以下、リモート法と称することがある。）がある。

上記（１）の具体的方法としては、固体誘電体を被覆した平行平板型電極間に被処理体を配置し、プラズマと接触させる方法であって、多数の穴を有する上部電極を用い、シャワー状プラズマで処理する方法、フィルム状基材を放電空間内を走行させる方法、一方の電極に吹き出し口ノズルを有する容器状固体誘電体を設け、該ノズルからプラズマを他の電極上に配置した被処理体に吹き付ける方法等が挙げられる。

また、上記（２）の具体的方法としては、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成しており、放電空間の外に配置された被処理体に向けて吹き付ける方法等が挙げられ、平行平板型電極と長尺型ノズル、同軸円筒型電極と円筒型ノズルの組み合わせを用いることができる。なお、ノズル先端の材質は、必ずしも上記の固体誘電体である必要がなく、上記電極と絶縁がとれていれば金属等でもかまわない。また、プラズマを吹き付ける方向は、図４に示すように被処理体１４に鉛直以外の角度で吹き付けることもできる（以下、（２）の方法で用いる装置をリモートソースと称することがある。）。

これらの中でも、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して、対向電極間で発生したプラズマを被処理体に吹き付けるリモート法は、被処理体である基材が直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、基材表面の目的とする箇所だけにプラズマ状態のガスを運び、処理を行うことができるので、基材への電氣的熱的負担が軽減された方法である。

本発明の処理方法においては、上記のような方法により被処理体を処理した排ガスが外部に流れ出さないようにし、また、好ましくは処理された有機物等が被処理体に再付着しないようにするために、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍から処理済みガスを排気することが必要である。さらに、電極間において発生したプラズマを被処理体に接触させる際、積極的な被処理体の加熱、処理前の被処理体表面の酸化防止、処理中の被処理体の温度上昇の防止、処理後の被処理体表面の保護、さらに排ガスの外部への流出防止、回収等のため、被処理体の処理部近傍を特定のガス雰囲気中に保ち、そのガスを回収する機構を用いる必要がある。

したがって、本発明の装置では、処理済みガスの排気装置、特定のガス等により、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガスの雰囲気中に保ち、かつ処理ガスの外部への流出、外部からのガスの流入を制御する雰囲気調整機構を付加した装置が必要である。

ここで、特定のガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン等が挙げられる。また、酸化膜を形成させる等の酸素の影響が

少ない処理の場合は乾燥空気を用いてもよい。

以下に、処理済み排ガスの排気機構、特定のガスによるガスカーテン機構、装置全体でのガス流入、流出防止機構の具体的な例を図で説明する。

図 5 は、リモートソースを用いたプラズマガス吹き出し流路とガス排気口の流路と近隣へのガス流をシールする空間とで構成されるガス流路を制御する装置の一例を説明する図である。図 5 (a) は同軸略円筒型プラズマ放電処理装置全体の一例の模式的断面図であり、図 5 (b) 及び (c) は、プラズマ吹き出し口周辺部の拡大図の正面及び側面断面図であり、図 5 (d) はプラズマ吹き出し口の下部方向からみた底面図である。図 5 (a) において、略円筒状内側電極 2 と略円筒状外側電極 3 との間に放電空間 4 が形成されている。プラズマガス吹き出し口 6 は、固体誘電体製ノズル部材 7 によって、放電空間 4 の径よりも小さい径に絞られ、放電空間外にプラズマガスを吹き出すようになされている。円筒状内側電極 2 及び円筒状外側電極 3 は、冷却機能を有し、白抜き矢印方向に冷却媒体を導入、回収し電極本体を冷却するよになされている。処理ガスは、処理ガス導入環 5 から放電空間 4 に導入され、放電空間 4 内を流れ、電極間に電源 1 より印加された電界によりプラズマ化され、ガス吹き出し口 6 から移動する被処理体支持台 15 上に設置された微小な被処理体 141 に吹き付けられる。

図 5 の構造を有する装置を用いると、プラズマガスは、吹き出し口 6 から吹き出され、微小な被処理体 1 4 1 を処理した後、処理済みのガスは、隣接して支持台に設置されている被処理体 1 4 0、1 4 2 に接する流路 C 2 方向に流れず、流路 C 1 方向に流れ、隣接する被処理体 1 4 0、1 4 2 に影響を与えないで排気が効率的に行われる。図 6 でその流れの基本原理を説明する。図 6 (a) は、流路に絞りを設け、その後流路を二分する場合の流量と圧力の関係を説明する図である。総流量を  $Q$  (導入ガス量) とし、分岐路の流量を  $Q'$  (排気流量)、 $Q''$  (漏れ量) とし、絞り前圧力  $P_1$ 、絞り後圧力  $P_2$ 、それぞれの流路出口圧力を  $P_3$ 、 $P_4$  とすると、次の関係が成立する。

$$Q = Q' + Q''$$

$$Q' = C' (P_2 - P_3)$$

$$Q'' = C'' (P_2 - P_4)$$

(ただし、 $P_1 > P_2$ 、 $C'$  および  $C''$  は、コンダクタンス)

このとき、漏れ量  $Q''$  を小さくするには、 $(P_2 - P_4)$  を小さくすること、さらに  $(P_2 - P_3)$  を大きくすることが有効である。

したがって、図 5 の吹き出し口 6 周辺の流路を模式的に示した図 6 (b) において、排気流路 C 1 の面積を十分に大きくし、さらに被処理体 1 4 1 とのクリアランスを小さくすることにより漏れガス流路 C 2 の断面積を十分に小さくすれば、 $C' > C''$  となり、導入ガス量の大部分が排気され漏れの影響を小さくすることができる。また、被処理体とのクリアランスを小さくできない場合や排気路のコンダクタンスが大きく出来ない場合は、図 6 (c) のように排気路入口に絞りを設けて  $P_2$  を小

さくし、さらに排気出口を強制排気させて  $P_3$  を小さくすることで、  
 $(P_2 - P_4) \leq 0$  を達成させることが可能となり、漏れ流量  $Q''$  を完全に無くすることができる。また、真空ポンプ等で強制排気すれば  $(P_2 - P_3) > 0$  とすることができ  $Q' > Q + \alpha$  を排気できる。 $\alpha$  は、ノズルと被処理体のクリアランスから外気が逆流してくる分であり、これにより完全なシールが達成されることになる。

このように、微小な領域を選択的に処理する場合は、プラズマ吹き出し口のノズル周辺に上記のような排気路を設けることにより効率よく処理と排気を行うことができる。

図 7 は、同軸円筒型電極の固体誘電体ノズルを用いてプラズマガスを被処理体に吹き付け、処理済みガスをガス吹き出し口ノズルの周囲に設けられたドーナツ状のガス吸引口から吸引排気する一例の模式的装置図である。処理ガスは、矢印の方向にガス導入口 5 から筒状の固体誘電体容器内に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配設された電極 3 と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極 2 との間に電源 1 より電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口 6 から吹き出され、搬送ベルト等を兼ねた支持台 15 上に設置された被処理体 14 を処理する。このような構造とした場合、エッチング処理等においては、エッチングされた後の有機物は、排気ガス筒 10 より、エッチング処理済みのガスと共に除去され被処理体 14 に再付着して汚染することがない。また、ガス吹き出し口 6 を有するリモートソース全体を簡易な容器に納め、容器内を不活性ガス等の特定のガスを満たすようにすると処理

ガスの外部への流出を防ぐことができる。搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の程度を変更でき、さらに冷却又は加熱機構を付加することもできる。また、筒状固体誘電体からなるノズル体は、必要に応じて、電極間に電圧印加後、予備放電を行い、プラズマが安定するまで被処理体の外側で待機させるノズル待機機構を具備せることもできるし、X-Y-Z移動機構を具備させて被処理体上を掃引させることもできる。

図8は、リモートソースから被処理体に吹き付けられた後の排ガスを多数の穴が開いた支持台の裏側、図8の配置方向では下方に吸引する装置を示す模式的装置図である。処理ガスは、矢印の方向にガス導入口5から電極2と3で形成された放電空間4に導入され、電源1より電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口6から吹き出され、支持台15上に設置された被処理体14を処理する。支持台15は、多数の穴が開けられており下方から吸引することにより、被処理体を支持台に固定すると共にリモートソースから吹き出した処理済みガス及び処理余剰ガスを下方に吸引する。したがって、下方に向かう定常的なガス流を強制的に作ることができ、処理精度を向上できる。また、リモートソースの周辺から流入するガス流が作られ、処理済みガスによるガス流はこの中に閉じ込められることになるので、リモートソースからのガスが外部に漏れない利点がある。図8(b)は、図7に示す吹き出し口6周辺に設けられた処理済みガス吸引装置(排気部材10)と支持台15に設けられた下方吸引装置を組み合わせた形式の装置であり、より

効率的に処理及び回収を進めることができる。

図 9 は、被処理体の幅方向（紙面に垂直方向）に長尺なノズルを有するリモートソースから被処理体に吹き付けられた後の排ガスを排気する装置において、プラズマ処理部分で長手方向両端からの外部へのガス流出及び外部よりのガス混入を防止するサイドシールを説明する図である。図 9（a）は、平行平板型電極 2 及び 3 の放電空間 4 に処理ガスを導入して得られたプラズマを長尺ノズル形状の吹き出し口 6 から搬送支持台 15 上の被処理体 14 に吹き付け処理し、処理済みガスを排気口 10 から排出する装置の一例である。本装置は、図 7 で示した同軸円筒型電極に対応する装置であるが、長尺ノズルを有する装置にあっては、ガス流の流れ方向の乱れが被処理体の表面に形成される薄膜等の厚さを不均一にすることが多く、特に吹き出し口 6 から吹き出されるガス流が排気口 10 方向に一様に流れずにサイド側の隙間（長手方向両端）に向かう流れがあるとその不均一性が顕著に表れやすいのでサイドシール機構を設けるのが好ましい。図 9（b）は、図 9（a）のプラズマガス吹き出し口側からみた底面図である。ガス吹き出し口 6 から吹き出されたガスは、被処理体を処理した後、サイドシール機構 16 があるため、サイド側へ漏れる方向のガス流は生じることなく、排気口 10 の方向に一様の流れを形成し、被処理体表面上に均一な薄膜等を形成する。図 9（c）は、サイドシール機構の一例であるラビリンスシールの例である。ラビリンスシールとは、移動体と静止部との隙間通路に絞り片を取り付けるなどの工夫をほどこし、流体の漏れを防止しようとするシール機構であ

る。すなわち、本装置においては、被処理体を搬送する支持台が移動し、リモートソースが静止している隙間において、プラズマガスの漏れをシールするために用い、流れの方向に絞り片 1 6 1 と膨張室 1 6 2 を交互に固定リモートソース側と稼働支持台側に、食い違うように設けることにより、一方を摩擦なしに移動させながら、プラズマガスの外部への流出を抑えることができる。なお、このラビリンス形状は、プラズマガス流量、リモートソースの大きさ形状により適宜決定できる。

図 1 0 は、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍の周囲にガス排気機構を有し、その周囲に不活性ガス等の特定のガスによるガスシャワー機能を付加したガスカーテン機構を有することにより、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気を保つようにする装置の一例を示す模式的装置図である。処理ガスは、矢印方向にガス導入口 5 から同軸円筒型電極の筒状の固体誘電体容器内に導入され、外側電極 3 と内側電極 2 との間に電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口 6 から被処理体 1 4 に向けて吹き出され、内周排気ガス筒 1 0 から吸引回収される。一方、特定のガスは、特定のガス導入口 1 1 から導入され、下部にある特定のガス吹き出し細孔 1 1 1 から搬送される被処理体 1 4 に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をして被処理体の雰囲気を特定のガス雰囲気に保つ。特定のガスは、内周排気ガス筒 1 0 から処理済み排ガスと共に吸引回収される。この方法においては、サイドへのガス流出を防ぎ、不活性ガス等のガスを選択することで、処理部への水分混入などの外部汚染を防ぐことができる利点を有する



。

図 1 1 は、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍の周囲にガス排気機構を有し、その周囲に特定のガスによるガスシャワー機能を付加したガスカーテン機構を有することにより、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気を保つようにする装置の他の例を示す模式的装置図である。処理ガスは、矢印方向にガス導入口 5 から同軸円筒型電極の筒状の固体誘電体容器内に導入され、外側電極 3 と内側電極 2 との間に電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口 6 から被処理体 1 4 に向けて吹き出され、内周排気ガス筒 1 0 から吸引回収される。一方、特定のガスは、特定のガス導入口 1 1 から導入され、下部にある特定のガス吹き出し細孔 1 1 1 から搬送される被処理体 1 4 に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をして被処理体の雰囲気を特定のガス雰囲気に保つ。特定のガスは、ガス排気口 1 2 から回収される。この方法においては、サイドへのガス流出を防ぎ、不活性ガス等の特定のガスを選択することで、処理部への水分混入などの外部汚染を防ぐことができる利点を有する。なお、上記ガス排気機構は、ノズル周辺のみでなく、他の個所における局所的排気を行っても良い。

なお、図 1 1 における特定のガスシャワー機能を果たす装置としては、その底面が図 1 2 (a) 及び図 1 2 (b) のようにされているものが好ましい。図 1 2 (a) は、同軸型円筒ノズルを用いる場合の特定のガスシャワー装置であって、図 1 0 又は 1 1 のノズル部分の底面に該当す

る。プラズマガスは、ガス吹き出し口 6 から吹き出され、被処理体进行处理した後、内周排気ガス筒 10 から排出される。また、特定のガスは、特定のガスシャワー領域に存在する吹き出し細孔 111 から吹き出され、外周全体に設けられた排気ガス口 12 から排出される。図 12 (b) は、垂直平板型長尺ノズルを用いる場合の特定のガスシャワー装置であって、プラズマガスは、ガス吹き出し口 6 から吹き出され、被処理体进行处理した後、内周排気ガス口 10 から排出される。また、特定のガスは、特定のガスシャワー領域に存在する特定のガス吹き出し細孔 111 から吹き出され、外周全体に設けられた排気ガス口 12 から排出される。

図 10 及び 11 において、被処理体 14 は、搬送ベルトを兼ねた支持台で移動されるが、搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより被処理体上への処理の制御が可能となる。さらに、搬送ベルトには、必要に応じ加熱機構を有するものを用いることができる。なお、ノズルと排気・特定のガスシャワー機構に一体化され、搬送ベルトの進行方向や直交方向、高さ方向へ移動する機構をそなえてもよく、この一体化されたノズル構造を掃引することも可能である。

図 13 は、特定のガスで満たされた容器中でリモートソースで処理を行う方法を説明する一例の模式的装置図である。図 13 の装置において、特定のガス容器 30 は、被処理体 14 の搬送ロボット 17 を用いるための搬出入室 311 及びそのためのシャッター 312 を備え、特定のガスを常時供給及び排気させるだけで良く、気密性は必要ない。また、真

空ポンプは不要であり、簡単なブロー型排風機でよい。更に、特定のガス容器30自体の耐圧性は不要であり、簡単なチャンバーで良い。特定のガス容器30内に収納した処理装置では、X-Y-Z移動機構を備えたリモートソース7に処理ガスを導入し、被処理体14に吹き付け処理を行う。また、排ガスは排気ガス筒10から排気する。また、被処理体14は、搬送ロボット17により搬出入室311内にあるカセット312から出し入れされる。また、処理された製品はシャッタ313を通して出し入れされる。

特に、特定のガスで満たされた容器中で処理を行う方法は、被処理体を予備室等を経ずに搬送でき、連続処理、シート状物の処理等にも容易に対応でき、処理ガスを別に安定して導入できる等の利点を有している。

図14は、特定のガスで満たされた容器中で電極間に被処理体をロット単位で設置して、処理を行う方法を説明する一例の模式的装置図である。容器30は、図13と同じ機能を有し、被処理体がフィルムやシート状の連続体を用いる方式の装置であるので、繰り出しロールと巻き取りロールからなる搬送系全体を容器30に収納し、処理ガスを処置ガス導入口5から電極2と3の間の放電空間に導入すると同時に被処置体14を処理する。本装置は、特定のガス雰囲気下に良好に処理を行うことができるが、装置自体が大きくなりすぎる場合がある。

図15は、特定のガスを満たした容器中で対向電極間に被処理体を設置しプラズマ処理をする装置を説明する図である。ガス導入口5より電

極 2 及び 3 の間の放電空間に導入されプラズマ化され、連続的に搬送されてくる被処理体 14 を処理し、排気口 10 から回収される。容器 30 は、プラズマ処理部全体を収納し、特定のガスが満たされ、かつ一部が流通するようにされており、常に外部雰囲気シーリングしているが、搬送されてくる被処理体 14 に同伴してくる外部雰囲気を完全にシールするために、被処理体 14 の搬入、搬出口において、被処理体 14 の両面に対して図 11 で示したガスカーテン機構を設けた容器である。

図 16 は、リモートソースを用い、連続して搬送されてくる被処理体を処理する装置の一例を説明する模式的装置図である。図 16 において、チャンバー 20 は、プラズマで被処理体 14 を処理するプラズマ処理部であり、チャンバー 30 はチャンバー 20 を収納する容器であって、各チャンバーには、圧力制御のために圧力計 21 及び 31 が設置され、各チャンバーの圧力をコントロールすることにより、処理ガスの周囲への拡散を防止し、外部空気の混入を防止することのできる装置である。したがって、チャンバー 20、チャンバー 30 の各室は、特に真空容器のような厳密な密閉性を有する容器である必要はなく、また、被処理体を搬入し、処理済みの被処理体を搬出する開口部を有する容器であるので、例えば、合成樹脂のような材料で簡便に製造した容器であってもよい。

また、必要に応じチャンバー 20 は、電極等と一体の構造としてもよい。

具体的には、チャンバー 20 内において、処理ガスは、処理ガス導入

ライン5を経て、チャンバー20内の電極2と電極3の間の放電空間に導入され、電極間に電源1から印加された電界でプラズマ化され、搬送ベルトを兼ねる支持台15上に設置されて搬入されてくる被処理体14を処理する。プラズマ処理後の処理済みガスの大半は、排ガス回収ライン10により回収される。チャンバー20は、処理ガスに影響のないガス、例えば、クリーンドライエアー、特定のガス等の雰囲気を保ち、かつチャンバー30内の気圧よりも高圧を維持するためのチャンバーであり、雰囲気ガスは、雰囲気ガス導入ライン11から、チャンバー20の上部から導入され、チャンバー20内部を流れ、処理排ガスの一部と共にチャンバー30内に流出する。チャンバー30は、チャンバー20からのガスの外部への流出を防ぐため、所定圧だけ外気圧より低いので、両側開口35より、また、上部に設けた整流板32を介して一定量の外気が流入する。流入した外気は、チャンバー20からの流出ガス等と共に、全体の排気ライン12を経て回収される。このとき、気圧調整バルブ121によりチャンバー30内の気圧がコントロールされる。ここで、チャンバー20、30の各チャンバー間の圧力及び外気圧との関係は、チャンバー20>チャンバー30であることが必要であり、さらに、チャンバー30<外気であることが必要である。チャンバー20、30及び外気圧の差圧値は、特に限定されるものでないが、調整が難しくない数mmH<sub>2</sub>O程度の弱い差圧で十分である。なお、外気としては、処理精度の点からは、クリーンエアであることが好ましい。また、外気の影響を厳密に排除したい処理、例えば、プラズマCVD等の処理では、チャンバー20とチャンバー30のみでなく、さらに中間にチャンバー

を加えた構成であってもよい。

各チャンバーの圧力もしくは各チャンバー間及び外気圧との差圧調整は、雰囲気ガスの供給に限らず、処理ガス供給量、処理ガス排気量をコントロールすることにより行うこともできる。このようにチャンバー内の圧力をコントロールすることにより、処理ガスの装置外部への拡散が完全に防止されると共に、外部空気の処理部への混入を防止できる。

なお、例えば、処理装置が設置されている製造室全体の気圧を大気圧以上とし、チャンバー30内の気圧を大気圧とすれば、処理装置から製造室外へ直接排気ルートを設定することで、チャンバー30からの排気ポンプ等は省略できる。

本発明の電界、特にパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより被処理体の処理に関するパラメータも調整できる。

#### 実施例および比較例

本発明を、以下に実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

図 1 1 に示す装置を用いて、特定のガスとして窒素ガスを用いて、排ガスを排気しながら、下記の処理条件でプラズマを発生させ、2 インチ (1 0 0) シリコンウェハーをドライエッチングした。ただし、固体誘電体は  $Al_2O_3$  であり、プラズマ放出孔径を 1 mm、プラズマ吹き出し口から基材までの距離を 2 mm とした。

#### プラズマ処理条件

処理ガス：酸素 0. 1 S L M +  $CF_4$  0. 4 S L M + アルゴン 9. 5 S L M の混合ガス

放電条件：波形 a、立ち上がり／立ち下がり時間  $5 \mu s$ 、出力 2 0 0 W、周波数 1 0 K H z、処理時間 2 0 秒；発生したプラズマは、アーク柱のみられない均一な放電であった。

得られたシリコンウェハーの表面を走査型電子顕微鏡の断面観察から測定したところ、エッチング深さは、 $0. 2 \mu m$  であった。

#### 比較例 1

真空容器を用い、真空排気後、処理ガスとして、酸素 5 % +  $CF_4$  9 5 % からなる混合ガスを 1 0 0 s c c m 導入しながら 2 7 P a になるように圧力調整したのち、パルス電界の代わりに周波数 1 2. 2 K H z の s i n 波形の電圧を印加し、5 分間シリコンウェハーの表面処理を行った。得られたシリコンウェハーの表面を走査型電子顕微鏡の断面観察から測定したところ、エッチング深さは、 $0. 1 \mu m$  であった。

#### 比較例 2

処理時間を20秒にした以外は、比較例1と同様にしてシリコンウェハの表面処理を行った。得られたシリコンウェハの表面を走査型電子顕微鏡の断面観察から測定したところ、エッチング深さは、計測できなかった。

## 実施例2

特定のガスを満たした容器中でプラズマを被処理体に接触させる方法を行う図14の装置を用いて基材上に窒化珪素膜の形成を行った。図14の装置において、上部電極2及び下部電極3として、幅300mm×長さ100mm×厚み20mmのSUS304製ステンレス平行平板型電極を用い、固体誘電体4としてアルミナを1mmの厚さに溶射したものを用いた。電極間距離2mmの空間中にポリイミドフィルム14（大きさ：100×100mm、厚み：50 $\mu$ m）を被成膜基材として、繰り出しロールと巻き取りロールで搬送するようにした。

処理ガスとして、テトラメチルシラン0.16%、アンモニア16%をアルゴンガスにより希釈したガスを用い、白抜き矢印方向に供給し、上部電極2、下部電極間3の間に図1（a）のパルス波形、パルス立ち上がり速度5 $\mu$ s、電圧10kVのパルス電界を印加し、95kPa下（大気圧下）でポリイミドフィルム上に窒化珪素膜の成膜を行った。また、特定のガスとして、窒素ガスを容器30内に矢印方向に供給し、不活性ガス雰囲気を保った。処理されたフィルム上に窒化珪素膜の生成を確認した。このときの成膜速度は、0.42 $\mu$ m/secであった。



### 比較例 3

容器 30 を用いたガス雰囲気調整機構を用いない以外は、実施例 2 と同様にして基材上に窒化珪素膜の形成を行った。フィルム上に窒化珪素膜の生成を確認したが、XPS により評価したところ膜表面が酸化されていた。

### 産業上の利用可能性

本発明の大気圧近傍の圧力下における常圧プラズマ処理方法によれば、処理ガスのプラズマによる被処理体の接触処理部近傍から処理済みガスを排気し、接触処理部近傍を特定のガス雰囲気に保つことができるので、処理工程をより高精度なシステムとすることができ、処理の歩留まり向上に寄与できる。また、本発明の方法は、大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の高速化が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 大気圧近傍の圧力下で、対向する一对の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一对の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍から処理済みガスを排気し、該処理部近傍がガス雰囲気調整機構により特定のガス雰囲気に保たれることを特徴とする常圧プラズマ処理方法。

2. 処理部近傍からの処理済みガスの排気が、プラズマガス吹き出し流路とガス排気口の流路と近隣へのガス流を実質的にシールする空間とで構成されるガス流路制御機構によることを特徴とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法。

3. 処理部近傍からの処理済みガスの排気が、被処理体の支持台裏側から吸引する排気装置によることを特徴とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法。

4. ガス雰囲気調整機構が、ガスカーテン機構によりプラズマと被処理体とが接触する処理部近傍が特定のガス雰囲気に保たれる機構であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の常圧プラズマ処理方法。

5. プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍の周囲にガス排気口を有し、その周囲にガスカーテン機構を配することにより、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍が特定のガス雰囲気中に保たれることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の常圧プラズマ処理方法。

6. 被処理体の幅方向に長尺なノズルを有するリモートソースによるプラズマ処理において、プラズマと被処理体とが接触する処理部の幅方向にガス排気口を設け、長さ方向にサイドシール機構を有することを特徴とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法。

7. 特定のガスの流通する容器内で処理を行うことによりプラズマと被処理体とが接触する処理部近傍が特定のガス雰囲気中に保たれることを特徴とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法。

8. 放電プラズマ発生部と被処理体とを収納するチャンバー1と、チャンバー1を収納するチャンバー2の少なくとも2室を有し、該チャンバー2内の気圧をチャンバー1内の気圧より低圧で、かつ外気圧より低圧にすることにより、チャンバー1からガスが流出し、かつチャンバー2内部へ外気が流入するようになされていることを特徴とする請求項1に記載の放電プラズマ処理方法。

9. 特定のガス雰囲気が、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセ

ノン、乾燥空気からなる群から選ばれるいずれか一種以上のガスの雰囲気であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の常圧プラズマ処理方法。

10. 電極間に印加する電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が  $10\ \mu\text{s}$  以下、電界強度が  $10\sim 1000\ \text{kV/cm}$  のパルス状の電界であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の常圧プラズマ処理方法。

11. 常圧プラズマ処理装置において、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一对の対向電極と、当該一对の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる機構、処理済みガスを排気する機構、及び該プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気に保つ機構を備えてなることを特徴とする常圧プラズマ処理装置。

12. 処理済みガス排気機構が、プラズマガス吹き出し流路とガス排気口の流路と近隣へのガス流を実質的にシールする空間とで構成されるガス流路制御機構であることを特徴とする請求項 11 に記載の常圧プラズマ処理装置。

13. プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気

気に保つ機構が、ガスカーテン機構であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の常圧プラズマ処理装置。

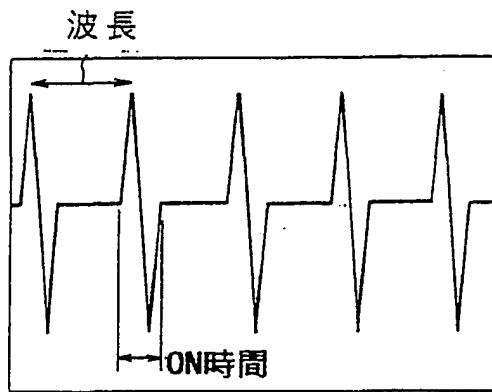
1 4. プラズマと被処理体とが接触する処理部の周囲にガス排気機構を有し、その周囲にガスカーテン機構を配置することにより、プラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気中に保つことを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の常圧プラズマ処理装置。

1 5. 特定のガスの流通する容器内で処理を行うことによりプラズマと被処理体とが接触する処理部近傍を特定のガス雰囲気中に保つことを特徴とする請求項 1 1 に記載の常圧プラズマ処理装置。

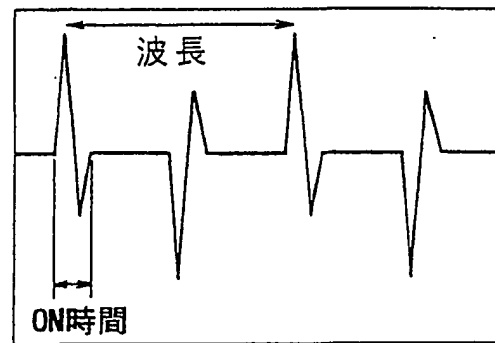
1 6. 放電プラズマ発生部と被処理体とを収納するチャンバー 1 と、チャンバー 1 を収納するチャンバー 2 の少なくとも 2 室を設け、該チャンバー 2 内の気圧をチャンバー 1 内の気圧より低圧とし、かつ外気圧より低圧とすることにより、チャンバー 1 からガスの流出がなされ、かつチャンバー 2 内部へ外気が流入するようになされたことを特徴とする請求項 1 1 に記載の常圧プラズマ処理装置。

1 / 20

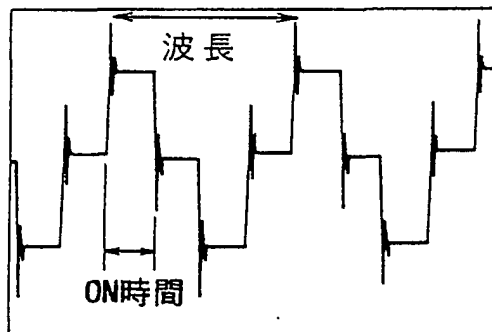
第1図



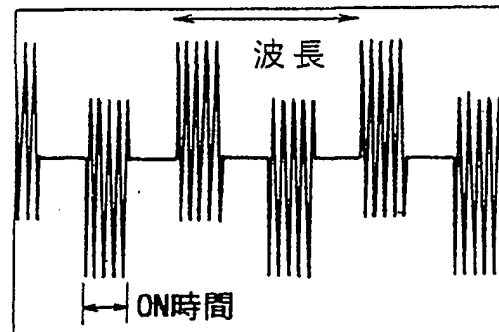
波形(a)



波形(b)



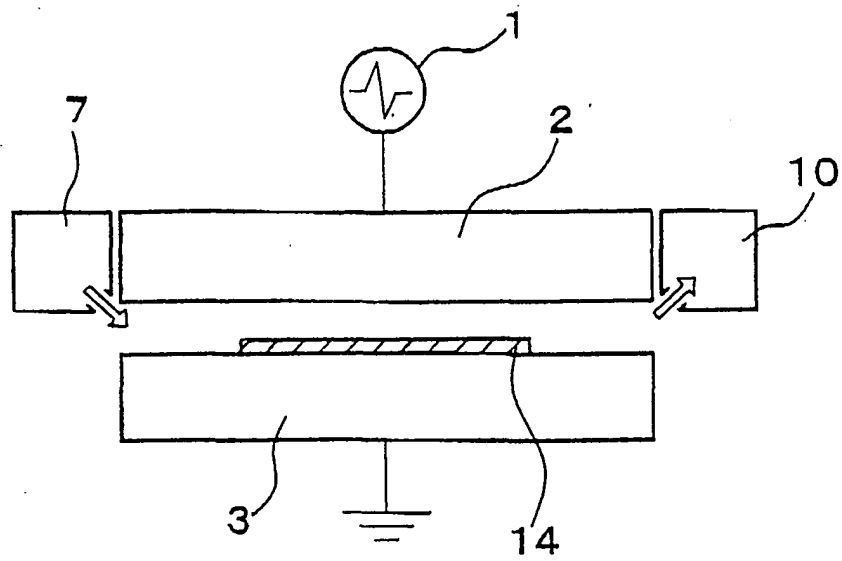
波形(c)



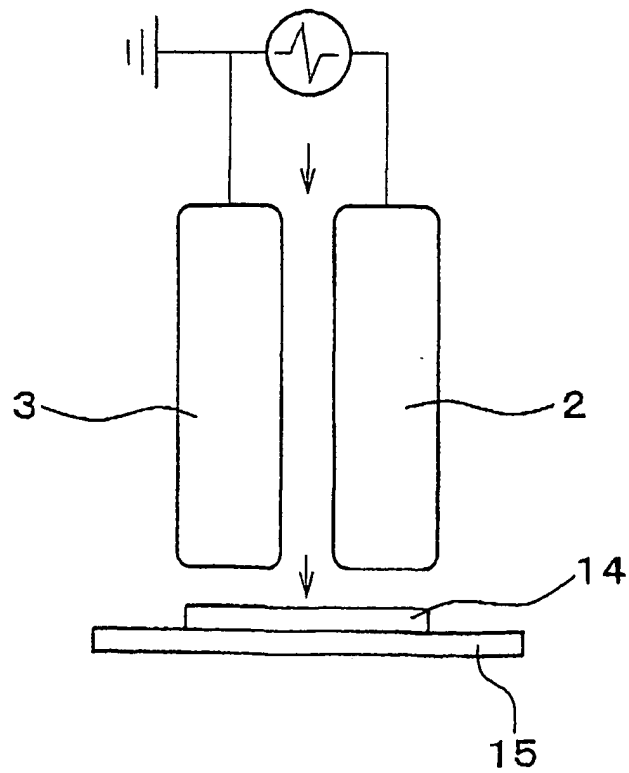
波形(d)

2/20

第2図

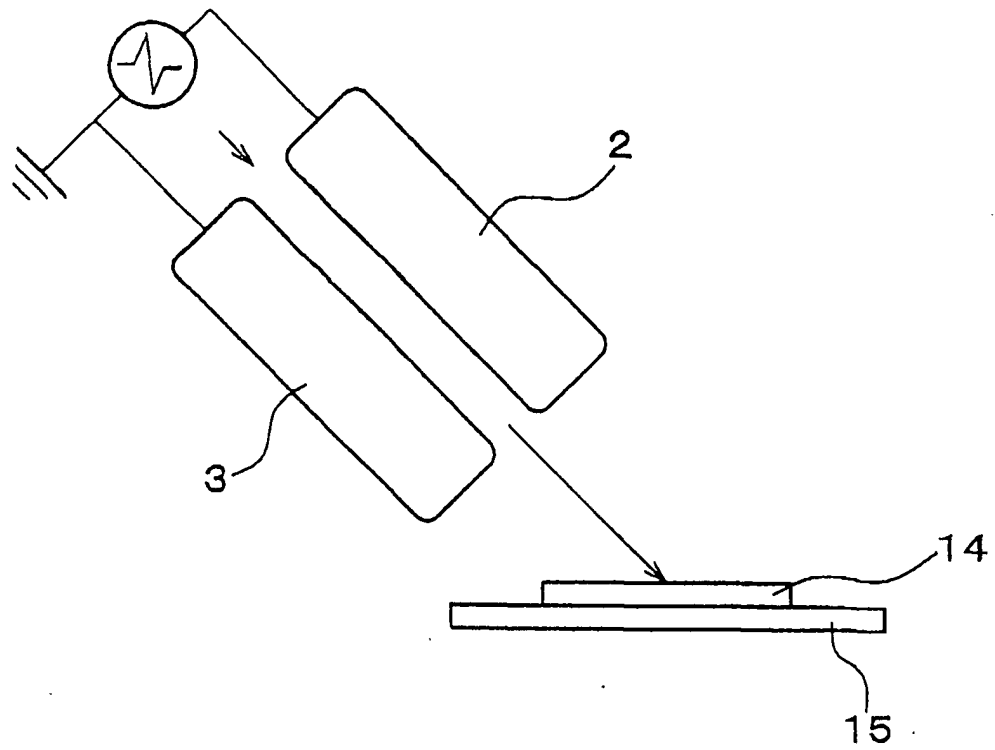


第3図



3 / 20

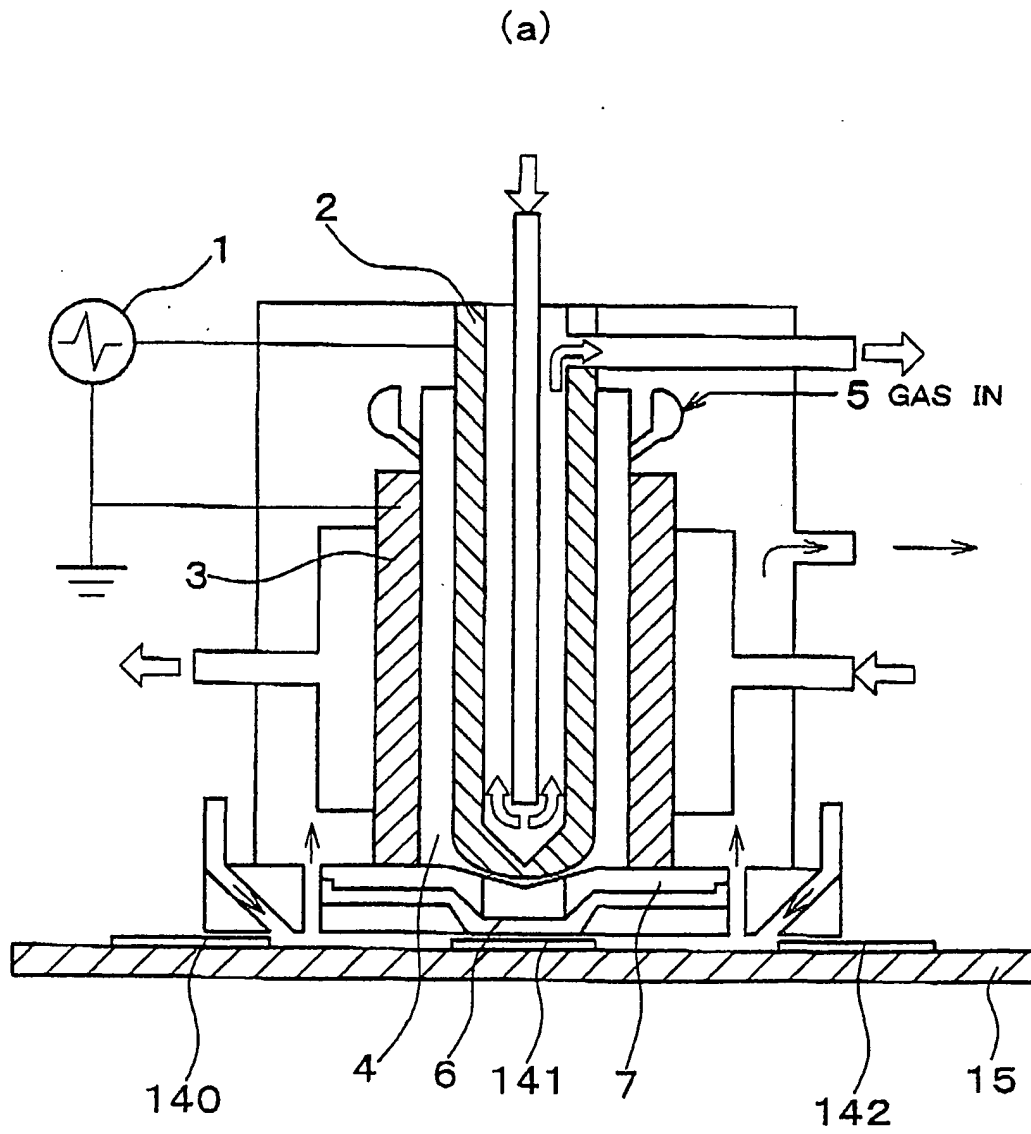
第4図





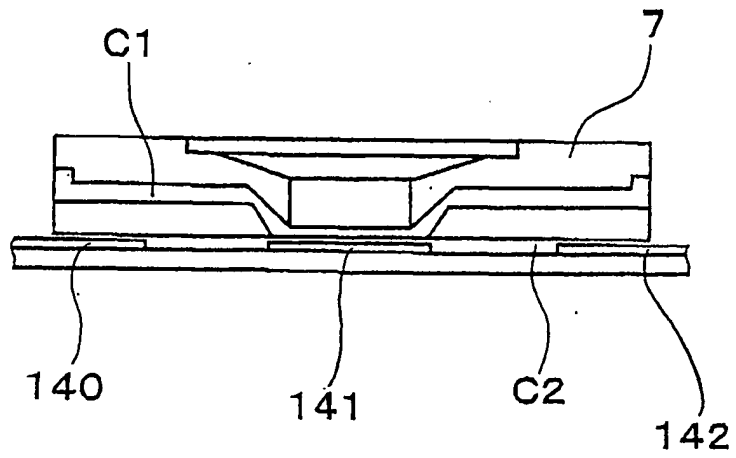
4/20

第5図

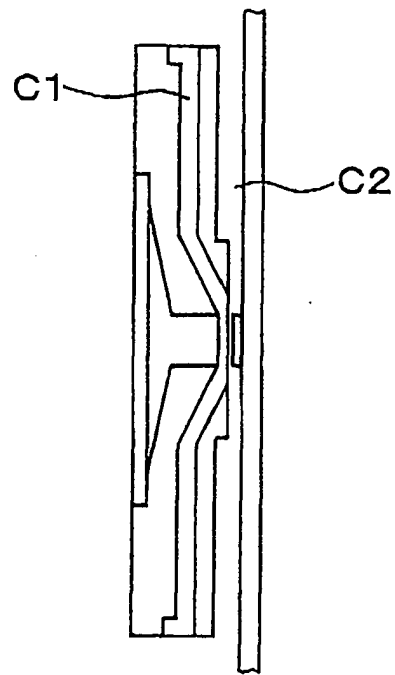


5/20

(b)

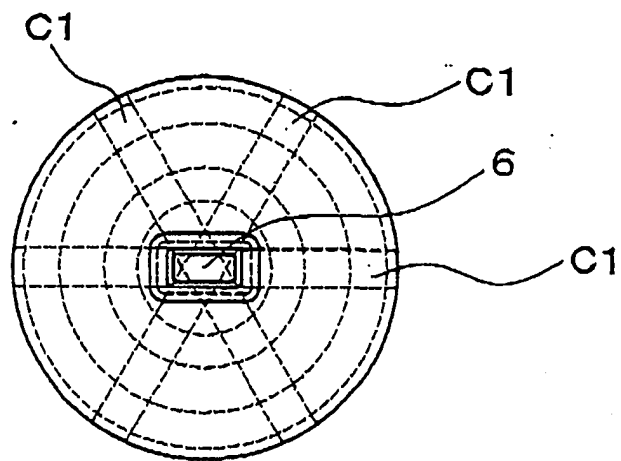


(c)



6/20

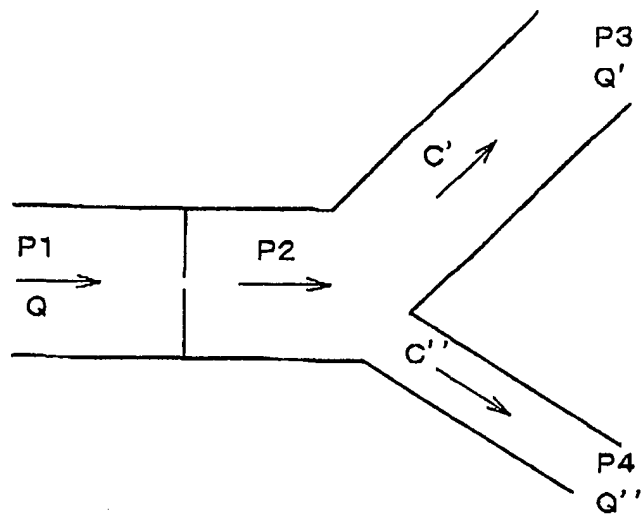
(d)



7 / 20

第6図

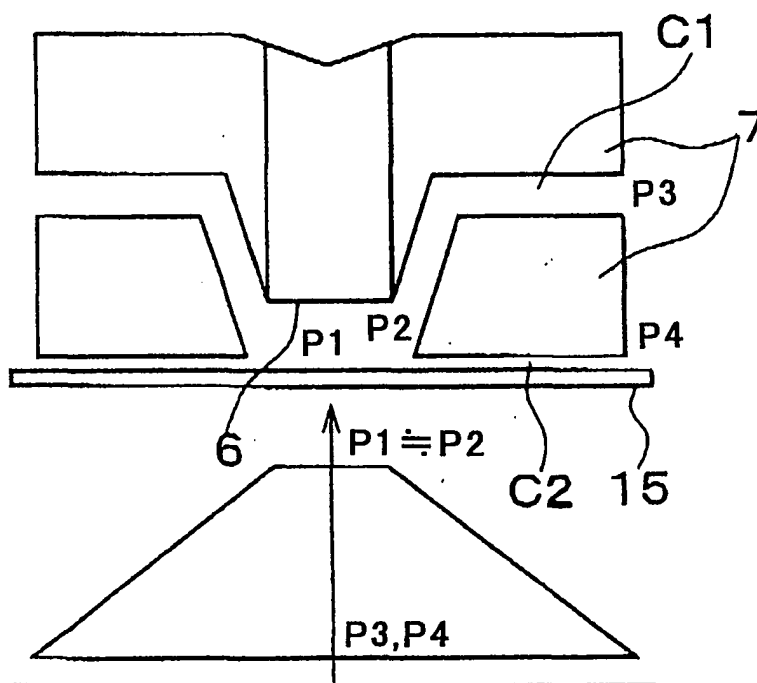
(a)



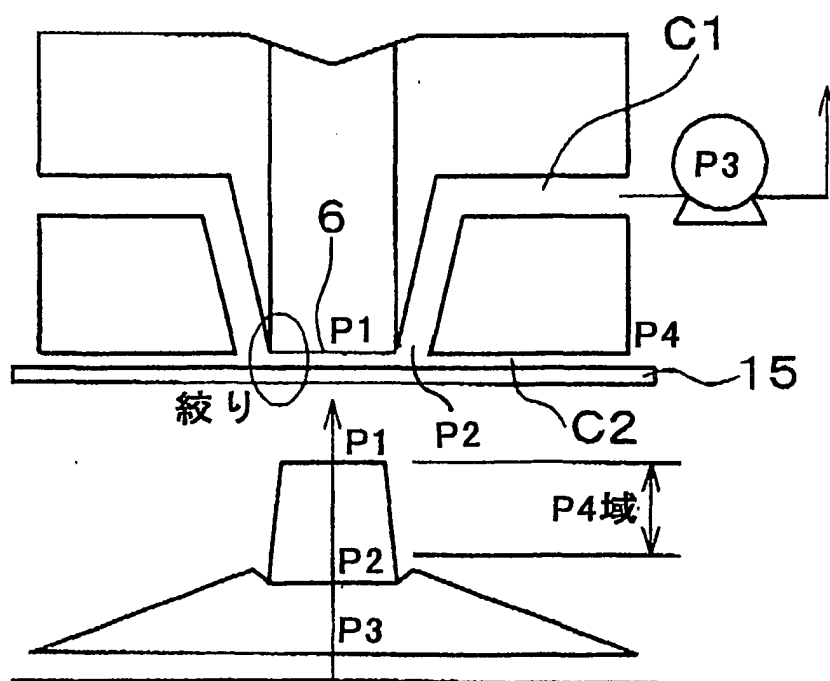
第6図

8/20

(b)

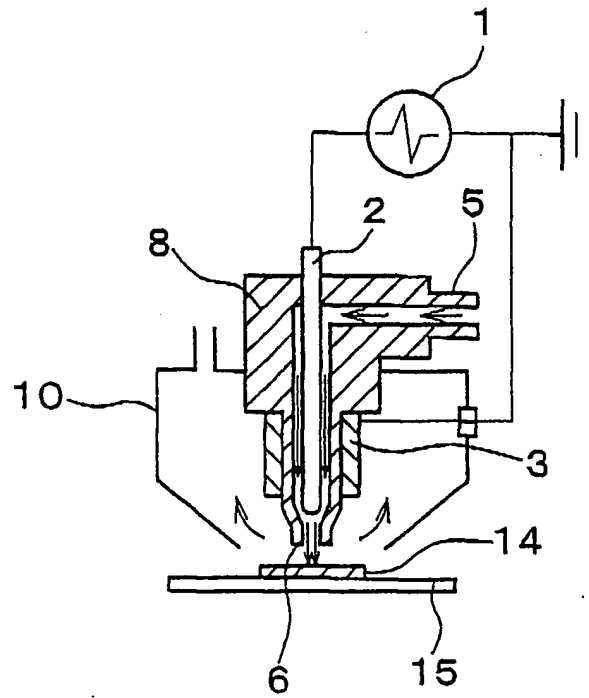


(c)



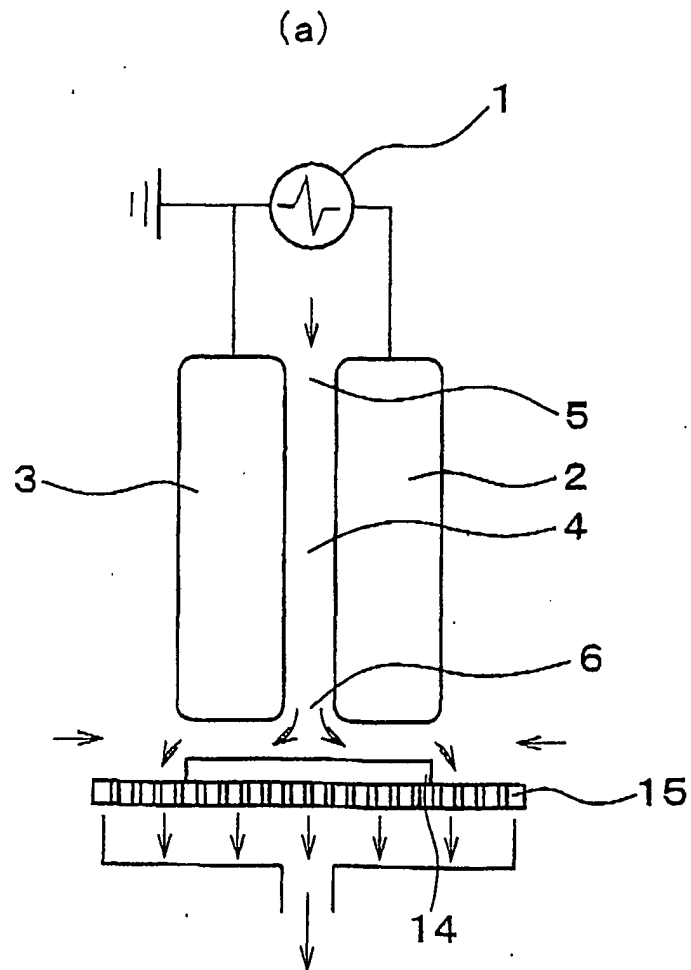
9/20

第7図



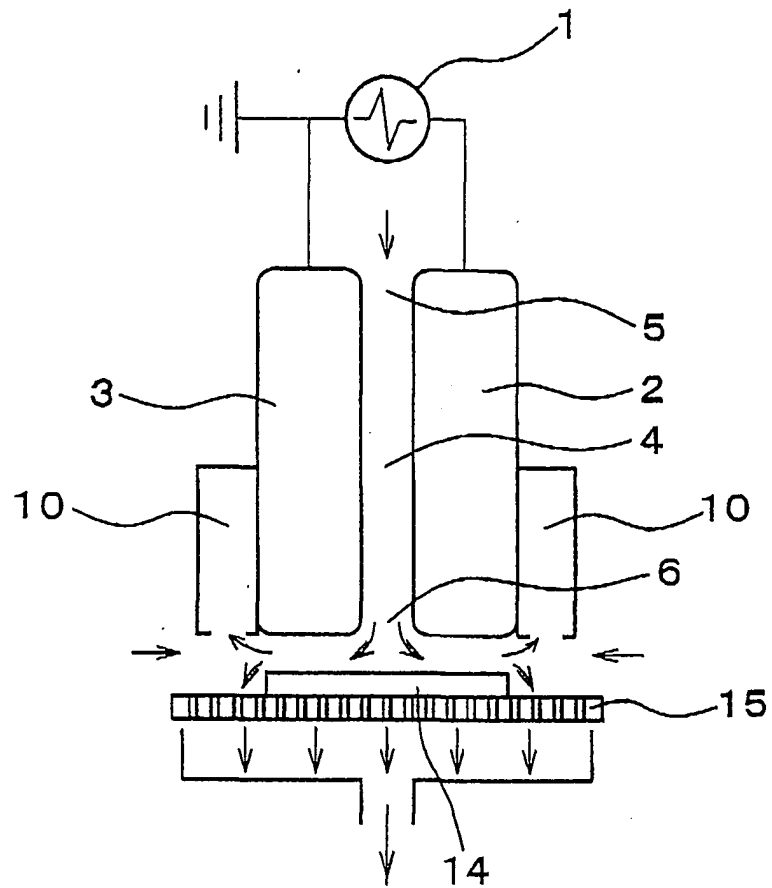
10/20

第8図



11/20

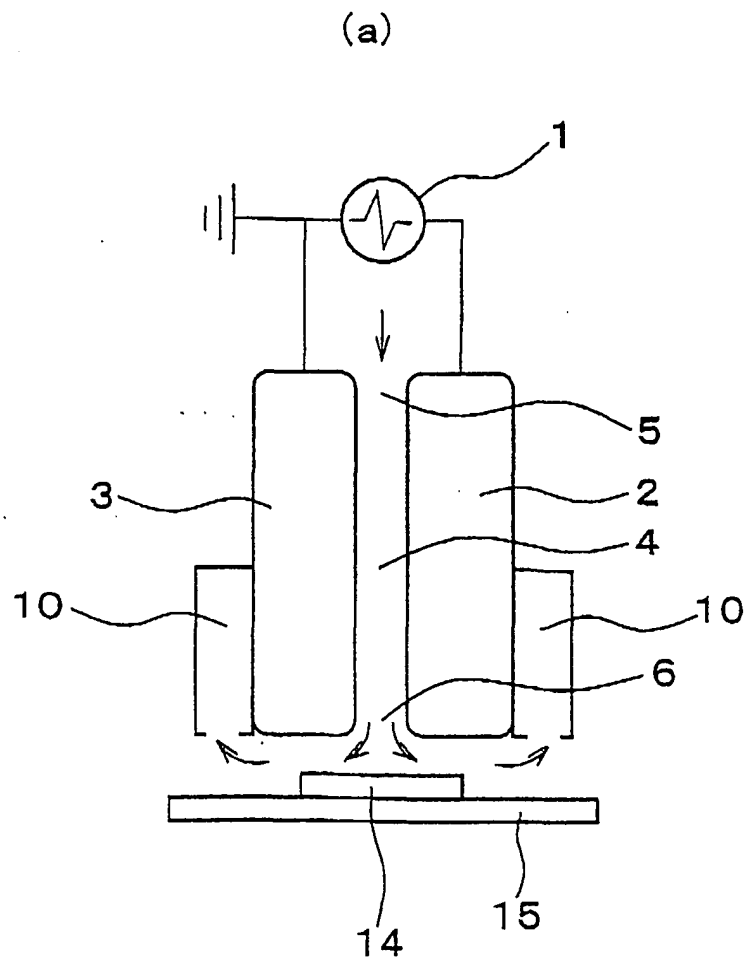
(b)





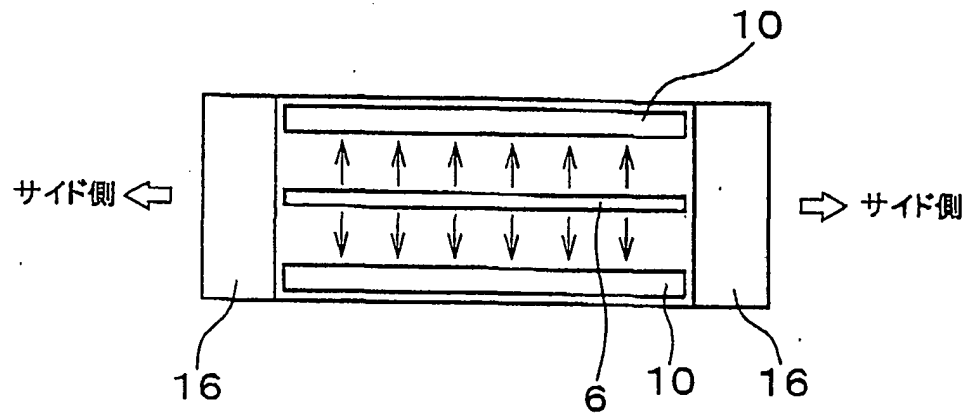
12/20

第9図

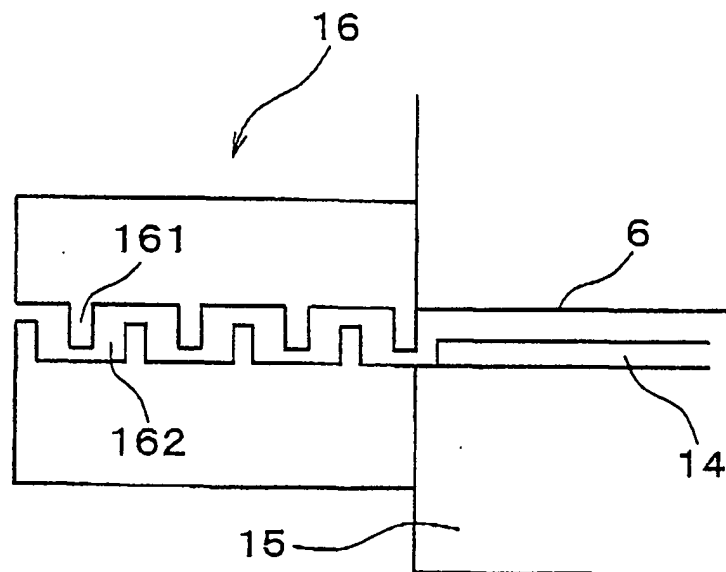


13/20

(b)

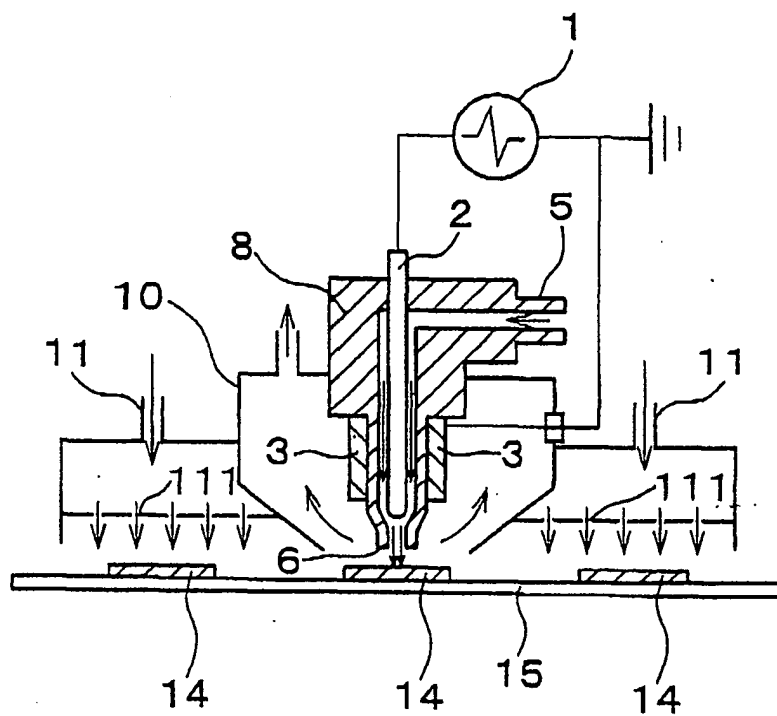


(c)



14/20

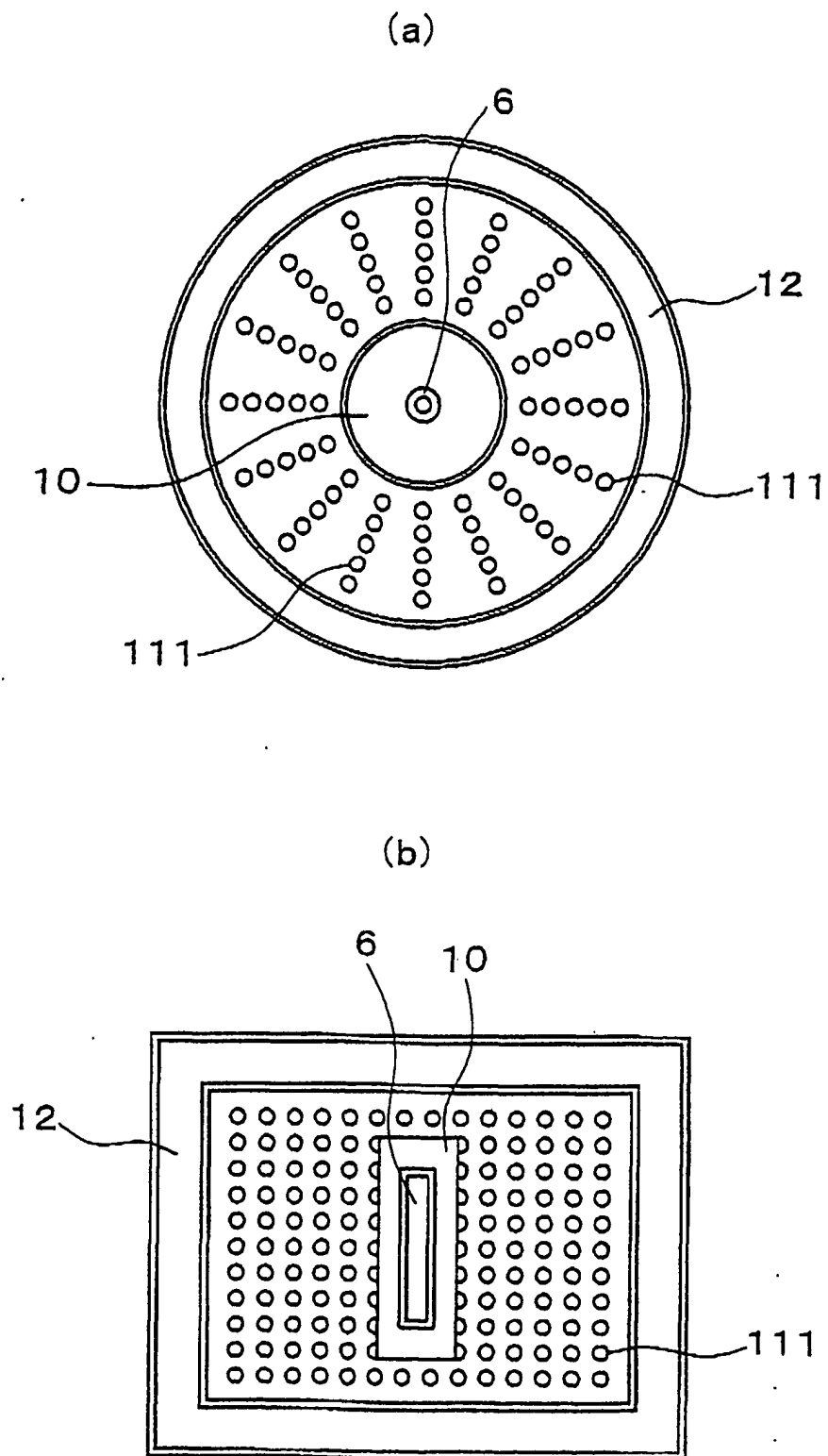
第10図





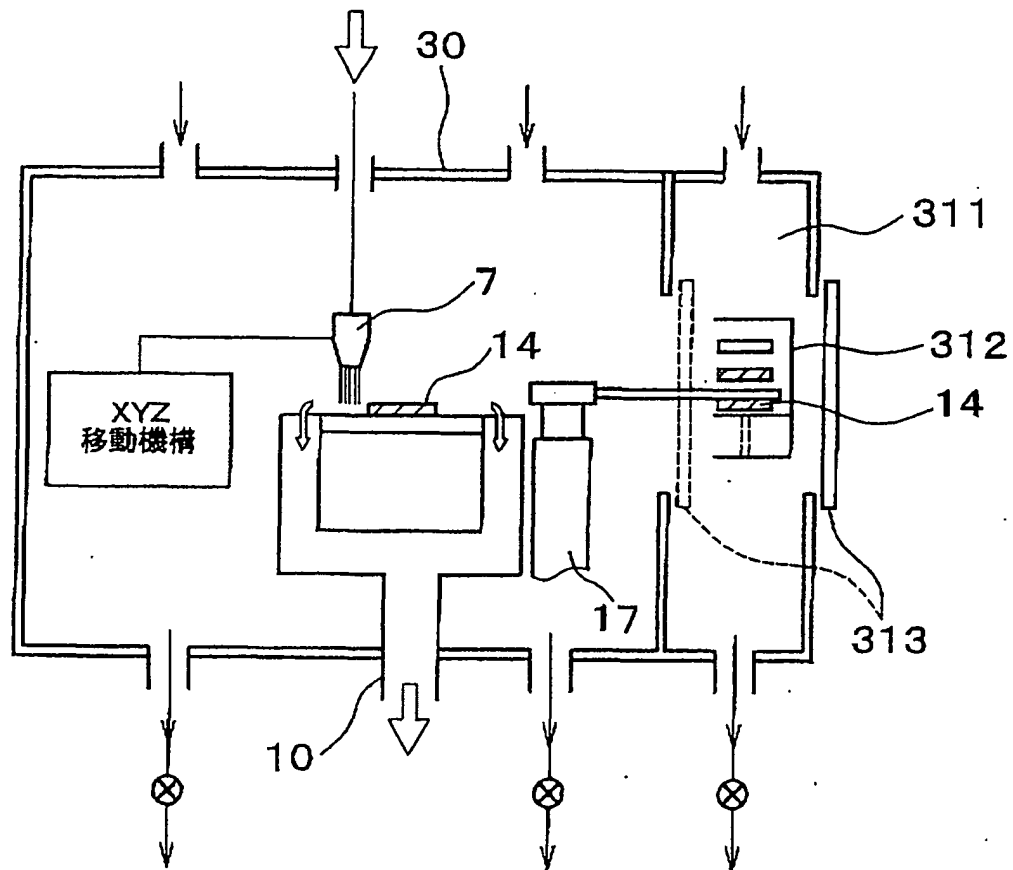
16/20

第12図



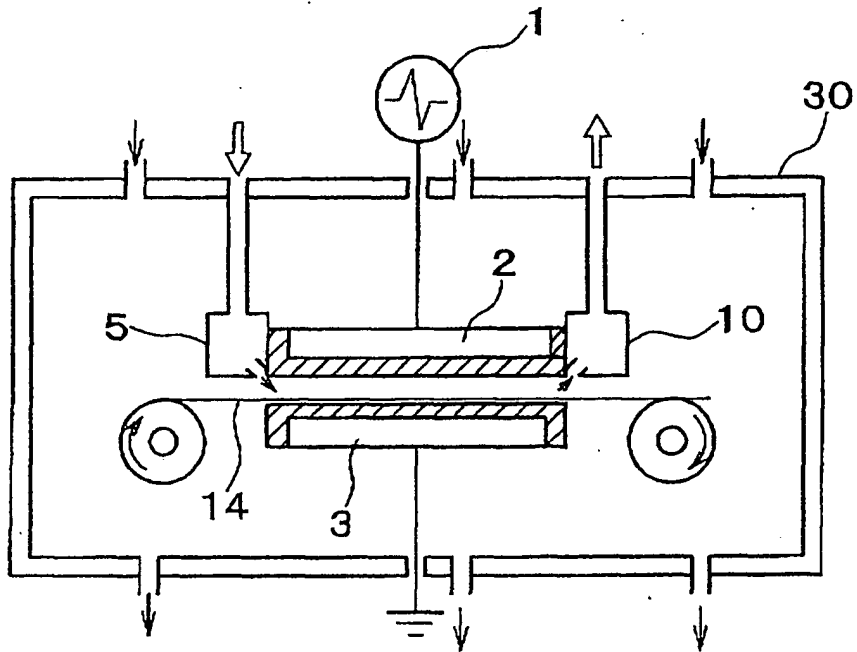
17/20

第13図

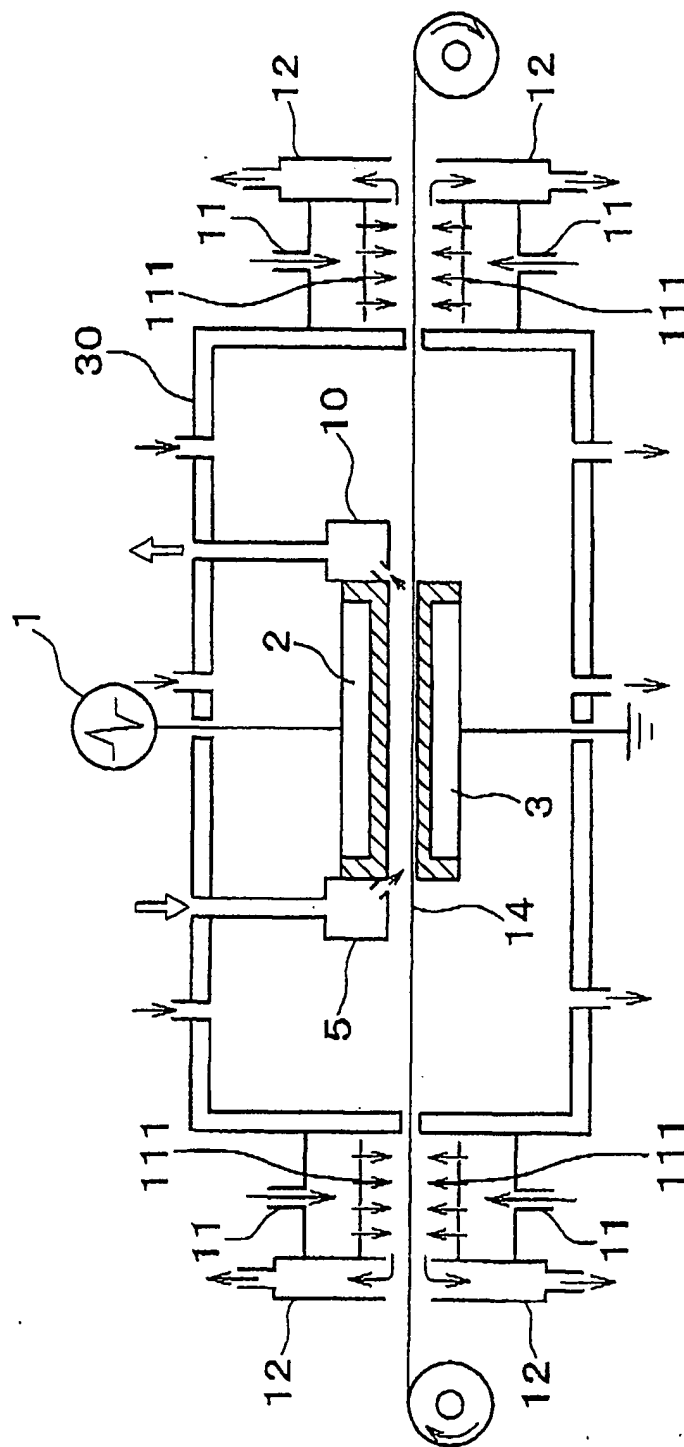


18/20

第14図



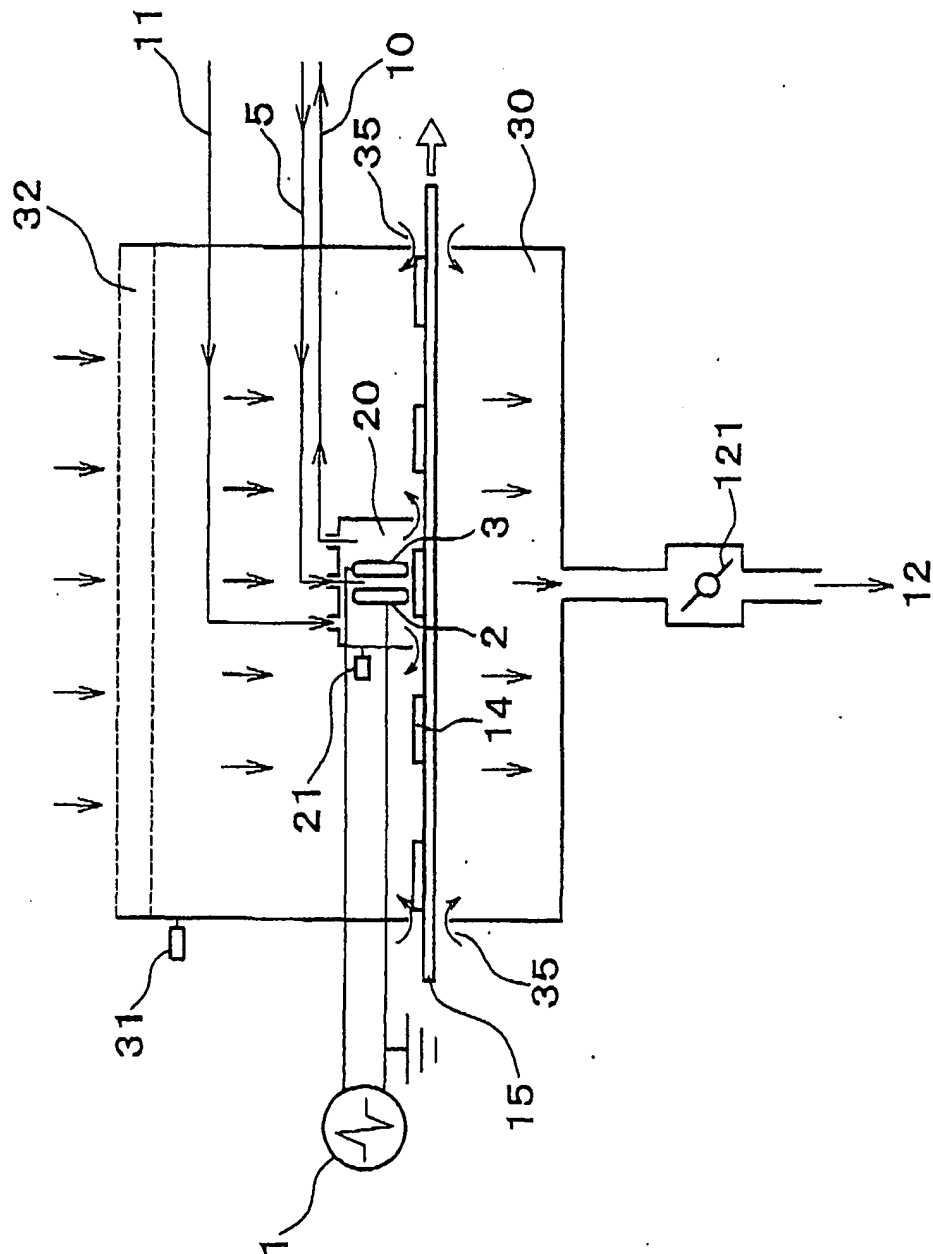
第15図





20/20

第16図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09941

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/54, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/302

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/00-56, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/302, H05H1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-92493 A (Seiko Epson Corporation), 04 April, 1997 (04.04.1997), Par. Nos. [0015] to [0024]; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 4~7, 9, 11~15
Y		10
X	JP 7-62546 A (Shinnko Electric Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.1995), Par. Nos. [0006] to [0009]; Figs. 3, 4 (Family: none)	1~5, 7, 9, 11~15
Y		10
X	JP 7-166356 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 June, 1995 (27.06.1995), Par. Nos. [0015] to [0036]; Fig. 1 (Family: none)	1, 8, 11, 16
Y		10
Y	JP 11-241165 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.1999), Par. Nos. [0024] to [0027] (Family: none)	10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 12 February, 2002 (12.02.02)

Date of mailing of the international search report  
 26 February, 2002 (26.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/54, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/302

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/00-56, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/302, H05H1/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-92493 A (セイコーエプソン株式会社) 1997.04.04 第15~24段落, 図2, (ファミリーなし)	1,2,4~7,9, 11~15
Y		10
X	JP 7-62546 A (神鋼電機株式会社) 1995.03.07 第6~9段落, 図3, 図4, (ファミリーなし)	1~5,7,9,11 ~15
Y		10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.02.02

国際調査報告の発送日

26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之



4G 9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-166356 A (積水化学工業株式会社) 1995.06.27 第15～36段落, 図1, (ファミリーなし)	1,8,11,16 10
Y	JP 11-241165 A (積水化学工業株式会社) 1999.09.07 第24～27段落, (ファミリーなし)	10